

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

May 28, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-306796

DERWENT-WEEK: 199631

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. having high impact strength and heat resistance - is obtd. by melt kneading polyamide contg. swelling fluorine mica-type mineral, polyphenylene ether and unsatd. carboxylic acid cpds. and/or unsatd epoxy cpds.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

UNITIKA LTD

NIRA

PRIORITY-DATA: 1994JP-0082209 (March 28, 1994)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 08134345 A	May 28, 1996		010	C08L071/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 08134345A	March 28, 1994	1994JP-0082209	

INT-CL (IPC): [C08 K 5/06](#); [C08 K 5/09](#); [C08 L 71/12](#); [C08 L 77/00](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08134345A

BASIC-ABSTRACT:

A resin compsn. is obtd. by melt kneading (A) 100 pts. wt. polyamide contg. 0.01-20 wt.% swelling fluorine mica-type mineral of formula $\alpha\text{MgF}_2.\beta\text{MgO}.\gamma\text{SiO}_2$ (1) and obtd. by polymerising monomers in the presence of the swelling fluorine mica-type mineral, (B) 10-500 pts. wt. polyphenylene ether, and (C) 0.05-5 pts. wt. unsatd. carboxylic acid cpds. and/or unsatd. epoxy cpds. In (1) M = Na or Li; $\alpha = 0.1-2$; $\beta = 2-3.5$; $\gamma = 3-4$; $a = 0.1$; $b = 0.1$; and $a + b = 1$.

ADVANTAGE - The resin compsn. has high impact strength, heat resistance, and good mouldability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RESIN COMPOSITION HIGH IMPACT STRENGTH HEAT RESISTANCE OBTAIN MELT KNEAD POLYAMIDE CONTAIN SWELLING FLUORINE MICA TYPE MINERAL POLYPHENYLENE ETHER

UNSATURATED CARBOXYLIC ACID COMPOUND UNSATURATED EPOXY COMPOUND

DERWENT-CLASS: A23 A25

CPI-CODES: A05-F01B1; A05-F01B2; A05-H07A; A07-A03C; A08-D; A08-R06B;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0635*R F70 D01 ; P0646 P1934 P0635 F70 D01 D11 D10 D50 D86 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2028 ; L9999 L2744 L2733 ; P0055 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ; S9999 S1434 Polymer Index [1.2] 018 ; P0997 P0964 H0293 F34 D01 D18 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ; S9999 S1434 Polymer Index [1.3] 018 ; ND04 ; N9999 N6439 ; K9892 ; K9745*R ; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B3623 B3554 ; B9999 B4682 B4568 ; N9999 N6484*R N6440 ; B9999 B4046 B3930 B3838 B3747 ; B9999 B4148 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B5594 B5572 Polymer Index [1.4] 018 ; D01 D51*R F35*R F47 ; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01 ; A999 A157*R ; A999 A771 Polymer Index [1.5] 018 ; R00610 D01 D19 D18 D32 D50 D63 D76 D93 F42 ; A999 A146 Polymer Index [1.6] 018 ; F* 7A G3010 D00 F80 Al 3A Si 4A O* 6A D70 Li 1A Na Mg 2A G3190 R01541 ; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A ; R01510 D00 F20 Mg 2A O* 6A ; A999 A419 ; A999 A248*R ; A999 A760 ; A999 A759

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-097914

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134345

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P			
C 0 8 K 5/06				
5/09				
C 0 8 L 77/00	L Q V			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-82209

(22) 出願日 平成6年(1994)3月28日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 安江 健治

京都府宇治市宇治小楼23 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 井田 孝

京都府宇治市宇治小楼23 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山下 義裕

京都府宇治市宇治小楼23 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 機械的性質、耐熱性ならびに成形性などに優れたポリアミドとポリフェニレンエーテルとからなる樹脂組成物を提供する。

【構成】 (1) 膨潤性フッ素雲母系鉱物の共存下にモノマーを重合して得られた膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01~20重量%含むポリアミド100重量部と、(2) ポリフェニレンエーテル10~500重量部と、(3) 不飽和カルボン酸化合物および/または不飽和エポキシ化合物0.05~5重量部とを熔融混練した樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨潤性フッ素雲母系鉱物の共存下にモノマーを重合して得られた膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01～20重量%含むポリアミド100重量部と、
(2) ポリフェニレンエーテル10～500重量部と、
(3) 不飽和カルボン酸化合物および／または不飽和エポキシ化合物0.05～5重量部とを溶融混練した樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐衝撃性などの機械的性質、耐熱性ならびに成形性などに優れたポリアミドとポリフェニレンエーテルを主体とする樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドは優れた機械的性質、耐熱性および耐薬品性を有する反面、吸水時に剛性の低下や寸法変化を起こす欠点がある。このようなポリアミドの物性を補完するために、耐熱性や耐水性に優れた反面、成形性や耐薬品性に問題を有するポリフェニレンエーテルとを組み合わせた樹脂組成物が従来より多数提案されている。

【0003】たとえば、特公昭45-997号公報には、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの樹脂組成物が提案されている。この組成物は、ポリフェニレンエーテルの流動性は改良されているものの、引張強度が低く、靱性にも劣り、成形用材料として実用に供することのできるものではなかった。特公昭59-41663号公報にはポリフェニレンエーテルとポリアミドとを特定の条件で溶融混練した樹脂組成物が提案されているが、衝撃強度に代表される靱性の改良効果が不十分であり、機械的強度、耐熱性、寸法安定性も満足のできる水準ではなかった。特公昭60-11966号公報には、第3成分として無水マレイン酸に代表される不飽和結合を有する化合物を混合して溶融混練する方法が開示されている。この方法では、衝撃強度に代表される靱性は改良されるものの、その程度は不十分であり、機械的強度、耐熱性、寸法安定性については全く満足のいくものではなかった。特開昭59-66452号公報では、ポリアミドと、酸または酸無水物で変性されたポリフェニレンエーテルとからなる樹脂組成物が開示されているが、この場合にも靱性はやや改良されているが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果は不十分であった。特開昭62-250050号公報では、アミノ基の含有率の多いポリアミドとポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸に代表される特定の化合物からなる樹脂組成物が提案されている。しかし、この場合にも靱性はやや改良されるが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果は満足のいくものではなかった。

【0004】特開昭63-10656号公報には、ポリ

アミドと変性ポリフェニレンエーテルとの樹脂組成物に対し、その靱性を向上させる目的でエラストマーを配合することが開示されている。しかし、この場合には靱性は改良されるものの、弾性率や耐熱性が低下するという問題があった。特開平2-166157号公報には、ポリアミドとポリフェニレンエーテルと層状珪酸塩とからなる樹脂組成物が開示されている。この組成物は、優れた機械的強度と耐熱性を有することが認められたが、層状珪酸塩を樹脂組成物中に均一に分散させるために、あらかじめ膨潤化剤と接触させるための前処理工程が必要であり、製造コストが上昇するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、耐衝撃性などの機械的性質、耐熱性ならびに成形性などに優れ、かつ、経済性に優れたポリアミドとポリフェニレンエーテルを主体とする樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミドとポリフェニレンエーテルとからなる樹脂組成物において、膨潤性のフッ素雲母系鉱物をポリアミドの重合時に配合し、さらに不飽和化合物を配合して溶融混練することによって、優れた物性を有する樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、次のとおりである。

(1) 膨潤性フッ素雲母系鉱物の共存下にモノマーを重合して得られた膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01～20重量%含むポリアミド100重量部と、(2) ポリフェニレンエーテル10～500重量部と、(3) 不飽和カルボン酸化合物および／または不飽和エポキシ化合物0.05～5重量部とを溶融混練した樹脂組成物。

【0008】本発明におけるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸から形成されるアミド結合を有する熱可塑性重合体である。このようなポリアミドを形成するモノマーの例を挙げると次のようなものがある。

【0009】アミノ酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などがある。ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどがある。

【0010】ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサ

3

ン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。

【0011】ジカルボン酸としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。

【0012】本発明に用いるポリアミドの好ましいものとしては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド(ナイロン116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMDT)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカンアミド(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカンアミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T(H))およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でも特に好ましいものは、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。

【0013】本発明に用いられるポリアミドの相対粘度は特に制限されないが、溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)を用い、温度25℃、濃度1g/dlの条件で求めた相対粘度で1.5~5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が1.5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。また、5.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0014】本発明に用いられるポリアミド中のアミノ基とカルボキシル基の濃度の好ましい範囲は、共に20~200当量/トンである。この範囲よりも小さい場合には本発明の効果が小さくなる傾向があり、この範囲よりも大きい場合には、得られる樹脂組成物の熔融粘度が

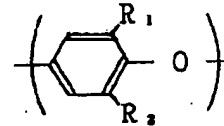
4

過度に上昇する場合があります好ましくない。

【0015】本発明で用いられるポリフェニレンエーテルとは、化1で表される。(式中、R₁ およびR₂ はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基またはハロゲン原子を表し、nは重合度を示し、60以上の整数である。)

【0016】

【化1】



【0017】このようなポリフェニレンエーテルとしては、たとえば、ポリ(2, 6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジエチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-ブロムフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジクロルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピルフェニレン-1, 4-エーテル)などが挙げられる。

【0018】また、化1で表される化学構造を主体とするポリフェニレンエーテル共重合体も使用することができる。その具体例としては2, 6-ジ置換フェノールと2, 4-ジ置換フェノールとの共重合体、2, 6-ジ置換フェノールと2, 3, 6-トリ置換フェノールとの共重合体、2, 6-ジ置換フェノールと2-置換フェノール、3-置換フェノールまたは4-置換フェノールとの共重合体などが挙げられる。

【0019】ポリフェニレンエーテルの配合量は、膨潤性フッ素雲母系鉱物を含むポリアミド100重量部に対して、10~500重量部である。ポリフェニレンエーテルが10重量部未満では、吸水による寸法変化や機械的性質の低下防止効果が小さく、500重量部を超える場合には耐熱性が低下すると共に、耐薬品性が著しく低下するので好ましくない。

【0020】本発明で用いられる不飽和カルボン酸化合物の具体例としては、アクリル酸、α-エチルアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ハロゲン化マレイン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ハロゲン化シトラコン酸、クロトン酸、ハロゲン化クロトン酸、イタコン酸、ハロゲン化イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-ビスシクロ-[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、メチル-エンド-シス-ビスシクロ-[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-ビスシクロ-[2, 2, 1]-1, 2, 2, 2, 7, 7-ヘキサクロロ-2-ヘプテン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボ

ン酸や、それらの無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などを挙げることができる。

【0021】本発明で用いられる不飽和エポキシ化合物の具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸モノグリシジルエステル、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、p-グリシジルスチレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセンおよびビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを*

$$\alpha \text{MF} \cdot \beta (\text{aMgF}_2 \cdot \text{bMgO}) \cdot \gamma \text{SiO}_2 \quad (1)$$

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a+b=1$ である。)

【0025】このようなフッ素雲母の製造法としては、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの酸化物と各種フッ化物を混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で1400~1500℃の温度範囲で完全に溶解し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母を結晶成長させる、いわゆる溶融法がある。

【0026】また、他の方法としては特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにアルカリイオンをインターカレーションしてフッ素雲母を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で700~1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母が得られる。本発明で用いる膨潤性のフッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0027】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリのアルカリ金属はナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母系鉱物が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。

【0028】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子あるいは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が拡がり、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子となる特性である。式(1)で表されるフッ素雲母はこのような※50

*挙げることができる。

【0022】本発明で最も好ましく用いられる不飽和カルボン酸化合物および不飽和エポキシ化合物の例としては、無水マレイン酸、エンド-ビスクロ-〔2,2,1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

【0023】これらの不飽和カルボン酸化合物および不飽和エポキシ化合物の少なくとも1種の化合物の配合量は、膨潤性フッ素雲母系鉱物含有ポリアミド100重量部に対して0.05~5重量部が好ましい。0.05重量部未満では、樹脂組成物の機械的強度の向上効果が小さく、5重量部を超える場合には機械的強度が低下し、また、樹脂組成物の着色が著しく好ましくない。

【0024】本発明で用いられる膨潤性のフッ素雲母系鉱物は次式(1)で示される。

※膨潤性を示す。

【0029】本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物の好ましい粒径は15μm以下、さらに好ましくは10μm以下であり、また、X線粉末法で測定したC軸方向の層厚みは9~20Åである。

【0030】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0031】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量は、生成するポリアミド100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.01~20重量部の範囲になるようにポリアミドの重合時に配合される。0.01重量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、100重量部を超える場合には靱性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0032】膨潤性フッ素雲母系鉱物配合ポリアミドの製造法としては、一般的な押出機を用いて、ポリアミドと膨潤性フッ素雲母系鉱物とを溶融混練する方法があるが、本発明のように、ポリアミドを形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させた状態でモノマーを重合することにより、膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本発明の効果が最も顕著に現れる。

【0033】また、本発明においては溶融混練時に必要に応じてラジカル発生剤を添加することができる。ラジカル発生剤としては、ケトンオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類などの有機過酸化物、たとえば、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ターシャリーブチルミルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベ

ンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドや、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることができる。これらの、ラジカル発生剤の配合量は、膨潤性フッ素雲母系鉱物含有ポリアミド100重量部に対して3重量部未満が望ましい。

【0034】本発明においては構成成分を熔融混練することによって樹脂組成物が製造される。その際の熔融混練温度は主にポリアミドの種類とポリアミドとポリフェニレンエーテルとの組成比に依存する。一般に結晶性ポリアミドを用いる場合、熔融混練温度はその融点から融点プラス80℃の温度範囲で行うことが好ましい。非晶性ポリアミドを用いる場合には、樹脂組成物を構成する成分中のポリマーの最も高いガラス転移温度を基準に、通常その50～150℃高い温度範囲で熔融混練するのが好ましい。熔融混練時間は温度および用いる熔融混練装置にもよるが、通常1～30分の範囲である。本発明の樹脂組成物を製造するのに用いられる熔融混練装置としてはバンバリミキサー、ロールミキサー、ニーダー、単軸押出機、多軸押出機などを使用することができる。また、本発明の樹脂組成物を構成する成分を熔融混練装置に供給する方法としては、すべての構成成分を一度に供給してもよいし、樹脂組成物を構成する成分をそれぞれ異なる供給口から供給する多段方式も可能である。たとえば、まずポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸化合物および／または不飽和エポキシ化合物とを押出機の先端部からみて遠い側の供給口から供給し、先端部に近い側の供給口からポリアミドを供給する方法がある。この方法を用いれば、より優れた性能を有する樹脂組成物を得ることができる。

【0035】本発明の樹脂組成物は、従来のガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物に認められるところの靱性の低下、繊維質で強化した樹脂組成物の成形品のその問題、また無機充填材で強化した樹脂組成物ではそれを多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点などがごとく解決される。

【0036】本発明の樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限り、必要に応じてさらに他の重合体を配合してもよい。この場合、その配合量は樹脂組成物に対して30重量%以下であることが望ましい。このような重合体としては、スチレン系重合体、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルス

ルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ABS、PMMA、ポリ塩化ビニル、フェノキシ樹脂、液晶ポリマー、ポリオレフィンエラストマーなどが挙げられる。

【0037】これらの重合体の中で、ポリオレフィンエラストマーは樹脂組成物の強靱性を向上させるために有効であり、その具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体およびその水素化物、スチレン-イソブレン共重合体およびその水素化物を挙げることができる。

【0038】また、上記の重合体のうち、特に、スチレン系重合体はポリフェニレンエーテルとの相溶性に優れており、成形性が顕著に改良されるので好ましい。スチレン系重合体としては、ポリスチレンやスチレンとビニル化合物との共重合体が挙げられ、この場合、ビニル化合物はスチレン系重合体中20重量%以下が好ましい。このようなビニル化合物としては、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸などが挙げられる。スチレン系重合体の配合割合は、ポリフェニレンエーテルとの合計重量に対して50%以下が好ましい。

【0039】本発明の樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他の強化材などを添加することもできる。このような熱安定剤や酸化防止剤としてはヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物がある。耐候剤としては一般的なベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類が用いられる。難燃剤としては一般のリン系難燃剤やハロゲン系難燃剤が用いられる。強化材としては、たとえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、カリウム明バン、ナトリウム明バン、鉄明バン、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ほう酸、ほう砂、ほう酸亜鉛、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、チッパウ素、マイカ、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0040】本発明によれば、耐衝撃性などの機械的性質、耐熱性ならびに成形性などに優れた樹脂組成物が得られる。そして、その優れた性能を利用して電機、自動車、機械、雑貨、その他の分野で有用な成形体として応用される。

【0041】

【作用】本発明においては、膨潤性フッ素雲母系鉱物配合ポリアミドとして、膨潤性フッ素雲母系鉱物をモノマー中に配合した後に重合したものを用いるため、膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、その結果、ポリフェニレンエーテルとの熔融混練物は、相互により微細に分散しており、優れた物性が得られる。

【0042】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料および測定法は次のとおりである。

【0043】1. 原料

(1) フッ素雲母

*

フッ素雲母		M-1	M-2	M-3
配合 組成 (重 量 部)	タルク	80	80	80
	珪フッ化ナトリウム	20		12
	珪フッ化リチウム		20	
	アルミナ			8

(備考) 各配合物の化学式

タルク : $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

珪フッ化ナトリウム : Na_2SiF_6

珪フッ化リチウム : Li_2SiF_6

アルミナ : Al_2O_3

【0045】(2) ポリフェニレンエーテル：ザイロン P101M (旭化成工業社製)

〔ポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)〕

(3) 不飽和カルボン酸化合物：無水マレイン酸 (試薬特級)

エンドービスクロー〔2,2,1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物 (試薬特級、無水ノルボルネンジカルボン酸と略称する)

(4) 不飽和エポキシ化合物：グリシジルメタクリレート※50

* ボールミルにより平均粒径が $2\mu\text{m}$ となるように粉砕したタルクに対し、平均粒径が同じく $2\mu\text{m}$ の表1に示す珪フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間 800°C に保持し、M-1からM-3のフッ素雲母を合成した。生成したフッ素雲母の平均粒径は $1.8\mu\text{m}$ であり、また、X線粉末法で測定した結果、M-1からM-3は、原料タルクのC軸方向の厚み 9.2Å に対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す $12\sim 16\text{Å}$ に対応するピークが認められた。

【0044】

【表1】

※ (試薬特級)

【0046】2. 測定法

(1) 曲げ強度および曲げ弾性率

3. 2mm厚みの試験片を用いて、ASTM D790に基づいて測定した。

(2) アイゾット衝撃強度

上記試験片を用いて、ASTM D256に基づいて測定した。

(3) 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に基づき、荷重 $4.5\text{kg}/\text{cm}^2$

で測定した。

(4) 寸法変化

厚さ2mm、一辺50mmの正方形の試験片を用い、60℃、95%RHの条件で168時間処理した後の厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法変化とした。

(5) 吸湿処理後の曲げ強度および弾性率

3. 2mm厚みの試験片を60℃、95%RHの条件で168時間処理した後、(1)と同様にして測定した。

(6) 吸湿率

3. 2mm厚みの試験片を用いて、(5)と同様に吸湿処理した後の重量変化から吸湿率を求めた。

【0047】実施例1～5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれ300gを配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は次のように行った。すなわち、攪拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力まで昇圧した。そのうち2kg/cm²

cm²の圧力まで放圧し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶からナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験に供した。得られたペレットをそれぞれA-1、A-2、A-3とする。得られたポリアミドの相対粘度は、それぞれ2.64、2.66、2.65であった。また、アミノ基とカルボキシル基の濃度は、A-1はそれぞれ57当量/トン、59当量/トンであり、A-2はそれぞれ56当量/トン、57当量/トンであり、A-3はそれぞれ57当量/トン、58当量/トンであった。表2に示した配合で原料を混合した後、2軸押出機(PCM45、池貝鉄工製)で、熔融混練しペレット化した。押出温度は270℃、平均滞留時間は2分23秒であった。得られたペレットを乾燥した後、射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で試験片を成形した。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0048】

【表2】

		実施例				
		1	2	3	4	5
配 合 組 成 — 重 量 部 —	(1)ポリアミド					
	A-1	60			80	30
	A-2		50			
	A-3			40		
	(2)ポリフェニレンエーテル	40	50	60	20	70
	(3) 不飽和化合物					
	無水マレイン酸	0.5	0.5	0.5		0.5
	無水ルネンジカルボン酸				0.5	
	(4)ラジカル発生剤					
	ベンゾイルパーオキサイド	0.01	0.01			
性 能	曲げ強度 (kg/cm ²)	1,070	950	940	1,100	920
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	30,500	30,100	30,100	31,000	30,000
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	8.4	7.7	7.6	7.4	7.7
	熱変形温度 (°C)	194	192	196	198	184
	吸湿率 (%)	4.1	3.7	3.2	6.4	2.0
	寸法変化 (%)	1.1	0.9	0.8	1.4	0.6
	吸湿処理後の					
	曲げ強度 (kg/cm ²)	490	510	550	370	640
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	11,000	13,000	13,500	9,600	21,000

【0049】実施例6～10

ナイロン66塩10kgに対して、3kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれ150gを配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組成物を得た。重合反応は次のように行った。すなわち、230°Cで攪拌しながら、内圧が18kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280°Cに達した時点で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験に供した。得られたペレットをそれぞれA-4、A-5、A-6とする。得られたポリアミドの相対粘度は、それぞれ2.70、*50

*2.71、2.70であった。また、アミノ基とカルボキシル基の濃度は、A-4はそれぞれ51当量/トン、62当量/トンであり、A-5はそれぞれ50当量/トン、64当量/トンであり、A-6はそれぞれ51当量/トン、63当量/トンであった。表3に掲げた組成であらかじめ原料を混合し、これを2軸押出機（PCM45、池貝鉄工製）に供給し、熔融混練を行いペレットとした。押出温度は290°C、平均滞留時間は2分35秒であった。得られたペレットを乾燥した後、射出成形機を用い、シリンダー温度280°C、金型温度90°Cで試験片を成形した。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0050】

【表3】

		実 施 例					
		6	7	8	9	10	11
配 合 組 成 (重 量 部)	(1) アクリル A-2						50
	A-4	60			80	30	
	A-5		50				
	A-6			40			
	(2) フェニルエーテル	40	50	60	20	70	50
	(3) 不飽和化合物						
	無水マレイン酸	0.5	0.5	0.5		0.5	
	無水マレイン酸				0.5		
	グリシジルメタクリレート						0.5
	(4) ラジカル発生剤						
性 能	ジカルバキシル酸		0.01	0.01			0.01
	曲げ強度 (kg/cm ²)	1,100	990	980	1,150	970	940
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	31,500	31,200	31,200	32,000	31,500	30,500
	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	7.6	6.8	6.9	6.7	6.5	7.0
	熱変形温度 (°C)	224	223	226	234	194	191
	吸湿率 (%)	3.9	3.5	3.1	5.1	1.7	3.6
	寸法変化 (%)	1.0	0.8	0.7	1.2	0.5	0.9
	吸湿処理後の						
	曲げ強度 (kg/cm ²)	510	520	570	420	660	500
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	13,000	14,000	14,500	11,800	21,400	13,000

【0051】実施例11

無水マレイン酸のかわりにグリシジルメタクリレートを用いた他は実施例2と同様にして樹脂組成物を得、性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0052】比較例1~5

表4に掲げた組成であらかじめ原料を混合し、これを2軸押出機 (PCM45、池貝鉄工製) に供給し、熔融混練を行いペレットとした。押出温度はナイロン6の場合 40は270°C、ナイロン66の場合は290°Cとした。また、平均滞留時間はナイロン6の場合は2分25秒、ナ*

*イロン66の場合は2分37秒であった。得られたペレットをナイロン6の場合は精練後に、ナイロン66はそのまま乾燥して試験片の成形に供した。射出成形機を用い、ナイロン6の場合、シリンダー温度260°C、ナイロン66の場合280°Cで試験片を成形した。金型温度はナイロン6の場合80°C、ナイロン66の場合90°Cで行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行い、その結果を表4に掲げた。

【0053】

【表4】

		比較例				
		1	2	3	4	5
配 合 組 成 (重 量 部)	(1)ポリアミド					
	ナイロン6	60	50	40		
	ナイロン66				60	50
	(2)ポリフェニレンエーテル	40	50	60	40	50
	(3) 不飽和化合物					
	無水マレイン酸	0.5	0.5	0.5		0.5
	無水トリメチルベンジカルボン酸				0.5	
	(4)ラジカル発生剤					
性 能	ベンゾイルパーオキサイド		0.01	0.01		
	曲げ強度 (kg/cm ²)	870	760	750	920	800
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	28,700	28,200	28,000	29,000	29,600
	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	8.5	7.6	7.7	7.4	7.3
	熱変形温度 (℃)	184	181	176	213	203
	吸湿率 (%)	5.8	5.0	4.4	4.6	4.2
	寸法変化 (%)	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0
	吸湿処理後の					
	曲げ強度 (kg/cm ²)	380	350	350	560	580
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	9,800	11,000	12,500	12,800	14,000

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、従来のポリアミドとポリフェニレンエーテルとからなる樹脂組成物に比べて、*

* 機械的性質と耐熱性が向上し、また吸水による寸法や機械的性質の変化が低減された優れた性能の強化樹脂組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 早瀬 茂

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72)発明者 渡邊 美緒子

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内